

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-308919

(43)Date of publication of application : 23.10.2002

(51)Int.Cl.

C08F 2/44
C08F 20/10
C09J 4/06
C09J 7/00

(21)Application number : 2001-112274

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 11.04.2001

(72)Inventor : NAKANO TATSUO
ANDO TOSHIHIRO

(54) ADHESIVE SOFT ACRYLIC RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a soft acrylic resin composition; and an adhesive agent which comprises the soft acrylic resin composition and has an excellent performance.

SOLUTION: The acrylic resin composition comprises an acrylate monomer, a drying oil, an organic peroxide, an accelerator for decomposing an organic peroxide and a filler, wherein the acrylate monomer has at least one phenyl group in the molecule and can be polymerized to provide a product having an elongation of 200% or more at 20°C and a glass transition point of 0°C or less. The adhesive agent comprises the acrylic resin composition sandwiched between at least two release films.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the binder which consists of a flexible acrylic resin constituent. In more detail, adhesion increases with time amount after adhesion, and it is related with the binder which has the outstanding property which demonstrates firm adhesive strength.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, that endurance is good and since it is environment-friendly, acrylic resin is broadly used in fields, such as a molding material, and a coating, adhesives. By adding organic peroxide as a polymerization initiator to an acrylic monomer or oligomer, and decomposing this organic peroxide thermally, such acrylic resin generates a radical, carries out the polymerization of an acrylic monomer or the oligomer, and is obtained.

[0003] After dissolving the above mentioned acrylic resin in a solvent conventionally, the binder which consists of acrylic resin blends an ingredient required for adhesion, removes the solvent to contain with heating etc. after applying on a release paper, and it twists and it is manufactured so that it may be put between a mold release film plane.

[0004] By such conventional approach, the equipment which manufactures acrylic resin, the equipment which blends an ingredient required for a binder, the equipment which dries spreading and a solvent to a mold releasing film are needed, and a large amount of investment is required for the manufacturing facility of a binder.

[0005] Furthermore, these solvents have many problems on air pollution or labor hygiene, and it looks forward to development of a binder with the sufficient engine performance which consists of acrylic resin of a non-solvent.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is to offer the binder which consists of acrylic resin of the non-solvent mold which does not need the large-scale above plant-and-equipment investment and which has the outstanding engine performance.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention The acrylic ester monomer 100 mass section, drying oil 0.1 - 30 mass sections, And the decomposition accelerator of organic peroxide and organic peroxide and a filler are contained. It is the acrylic resin constituent whose young modulus of 20 degrees C is 5 or less MPas. Acrylic ester monomer 10 mass % [whose elongation of a polymerization object it has one phenyl group in 1 molecule at least, and is 200% or more at 20 degrees C] - 80 mass %, It is an acrylic resin constituent containing the acrylic ester monomer which the glass transition temperature of a polymerization object becomes more than from 0 degree C or less acrylic ester monomer 20 mass %, and is the binder which consists of an acrylic resin constituent which is inserted into the mold releasing film of at least two or more sheets, and exists.

[0008]

[Embodiment of the Invention] This invention only blends with an acrylic ester monomer the

decomposition accelerator which promotes disassembly of drying oil, and an organic peroxide and this peroxide, and does not need a special binder facility of the polymerization equipment needed when manufacturing acrylic resin conventionally, the dissolution facility to a solvent, etc., but an acrylic ester monomer can be easily resinified in ordinary temperature as flexible resin which has adhesiveness. [0009] In the acrylic resin constituent of this invention, drying oil is incorporated in a lifting and a polymer in chain transfer at the place of the radical polymerization of an acrylic ester monomer, and forms bridge formation. However, the point that drying oil does not show the rise of the intense elastic modulus of an acrylic resin constituent resulting from the bridge formation formed at the place of the radical polymerization of an acrylic ester monomer when polyfunctional monomer is added is important.

[0010] Therefore, drying oil is a component required in order to use the acrylic resin constituent of this invention as soft resin.

[0011] Furthermore, drying oil has the property for which air was intercepted and which is hardened according to an operation of existence of oxygen, the decomposition accelerator of organic peroxide, etc., although it seems and it is thought by the upper sealing system that it is acting as a tackifier. Then, although the acrylic resin constituent of this invention made to put and exist in a release paper can strip a release paper and can be made to adhere to adherend, when a release paper is stripped, hardening of the part to which the front face of resin contacted air and contacted air is promoted. It is one of the important descriptions of this invention by making this hard facing cause moderately that the adhesion behavior which was markedly alike and was excellent as compared with the conventional binder, firmer adhesion, and adhesive strength can be obtained.

[0012] Although the acrylic resin constituent of this invention which followed, for example, puts and carried out the polymerization to the release paper can be made to adhere to adherend by removing a release paper, since it is exposed to air in the process in which a release paper is removed, after making adherend carry out adhesion adhesion, hardening advances further and pastes up more firmly the interface of the binder which consists of an acrylic resin constituent of adherend and this invention as compared with the conventional binder.

[0013] As an acrylic ester monomer which the acrylic resin constituent of this invention contains there are methacrylic ester and an acrylic ester (it is described as bitter taste rate below (meta)) system monomer. Specifically Methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, propyl (meta) acrylate, Butyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, Iso octyl (meta) acrylate, iso octyl (meta) acrylate, Isodecyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, A stearyl (meta) bitter taste rate chestnut rate, phenyl (meta) acrylate, Cyclohexyl (meta) acrylate, JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate, JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate, isobornyl (meta) acrylate, Methoxy-ized cyclo trien (meta) acrylate, JISHIKURO pentenyl oxy-ethyl (meta) acrylate, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 3-hydroxypropyl (meta) acrylate, 4-hydroxy butyl (meta) acrylate, Polyethylene-glycol (meta) acrylate, alkyloxy polypropylene-glycol (meta) acrylate, Tetrahydrofurfuryl (meta) acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxy propyl (meta) acrylate, Glycidyl (meta) acrylate, caprolactone conversion tetra-furfuryl (meta) acrylate, Ethoxy carbonylmethyl (meta) acrylate, phenol ethylene oxide conversion acrylate, PARAKU mill phenol ethylene oxide conversion acrylate, nonyl phenol ethylene oxide conversion acrylate, Nonyl phenol polypropylene oxide conversion acrylate, 2-ethylhexyl carbitol acrylate, Poly GURISERORUJI (meta) acrylate, Pori butylene glycol di(metha)acrylate, 1,4-butanediol (meta) acrylate, 1,6-hexanediol di(metha)acrylate, Neopentyl glycol di(metha)acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, Epoxy (meta) acrylate, polyester (meta) acrylate, Urethane acrylate, acrylonitrile swine JIEN methacrylate, 2-hydroxy-3-phenoxypropylacrylate, phenol ethyleneoxide denaturation acrylate, PARAKU mill phenol ethyleneoxide denaturation acrylate, nonyl phenol ethyleneoxide denaturation acrylate, Phenol (two mol denaturation of ethyleneoxides) acrylate, phenol (four mol denaturation of ethyleneoxides) acrylate, Nonyl phenol (four mol denaturation of ethyleneoxides) acrylate, nonyl phenol (2 or 5 mol denaturation of ethyleneoxides) acrylate, etc. are mentioned.

[0014] Among these, the elongation of a polymerization object is 200% or more at 20 degrees C, and the

acrylic ester monomer which has one or more phenyl groups in a molecule at least is an especially desirable acrylic ester monomer.

[0015] Specifically, they are 2-hydroxy-3-phenoxypropylacrylate, phenol ethyleneoxide denaturation acrylate, PARAKU mill phenol ethyleneoxide denaturation acrylate, nonyl phenol ethyleneoxide denaturation acrylate, etc.

[0016] Furthermore, the glass transition temperature of a polymerization object is 0 degree C or less, and especially other desirable acrylic ester monomers that the acrylic resin system constituent of this invention contains are acrylic ester monomers which have one or more phenyl groups in a molecule at least.

[0017] Specifically, they are phenol (two mol denaturation of ethyleneoxides) acrylate, phenol (four mol denaturation of ethyleneoxides) acrylate, nonyl phenol (four mol denaturation of ethyleneoxides) acrylate, 2-ethylhexyl carbitol acrylate, 2.5 mol (propylene oxide) denaturation acrylate of nonyl phenol, etc.

[0018] These acrylic ester monomers may be used independently, and two or more kinds may use them, mixing in order to adjust the property of a constituent and a hardened material.

[0019] The acrylic ester monomer to which the elongation of a polymerization object of this invention has one or more phenyl groups in a molecule at least at 200% or more by 20 degrees C is a component to which carry out a hardened material flexibly and to which an elongation property is made to give, and it is desirable to contain more than 10 mass % in acrylic ester monomer 100 mass %.

[0020] The acrylic ester monomer to which the glass transition temperature of a polymerization object of this invention has one or more phenyl groups in a molecule at least below 0 degree C is a component which maintains the flexibility of a hardened material also in low temperature, and it is desirable to contain more than 20 mass % in acrylic ester monomer 100 mass %.

[0021] The drying oil used for this invention is the so-called glycerol ester of unsaturated fatty acid, such as linseed oil and boiled oil.

[0022] Drying oil is hardened in response to the effect of the oxygen in a polymerization initiator and air, in case an acrylic ester monomer carries out radical polymerization hardening.

[0023] Although many contents of drying oil are so desirable that there are, when many [too], chain transfer happens at the time of a radical polymerization, the molecular weight of the acrylic resin obtained falls, and there is a possibility of causing a strong fall. Therefore, especially the desirable loadings of desirable loadings are 3 - 20 mass section below 30 mass sections to the acrylic ester monomer 100 mass section.

[0024] The organic peroxide used for this invention for example, by hydroperoxide Tertiarybutyl hydroperoxide, A cumene hydroperoxide, JIISO pill benzene hydroperoxide, Paramethane hydroperoxide, 2,5-dimethylhexane-2,5-dihydroperoxide, There is 1, 1, 3, and 3-tetramethyl BUCHIRUHAIDORO peroxide etc. In ketone peroxides, methyl ethyl ketone peroxide, cyclohexanone peroxide, Methylcyclohexanone peroxide, 3,3,5-trimethyleyclohexanone peroxide, There are methyl acetoacetate peroxide, acetylacetone peroxide, etc. To diaetyl peroxide, acetyl peroxide, isobutyl peroxide, Octanol peroxide, decanol peroxide, RAURI Norian peroxide, benzoyl peroxide, 3 and 3, 5-trimethylhexanoyl peroxide, 2,4-dichlorobenzyl peroxide, etc. are mentioned.

[0025] The filler used for this invention can choose an ingredient suitably according to the application of an acrylic resin constituent. For example, in using it as a binder to prevent vibration, it uses a cheap rubber crumb, calcium-carbonate powder, etc.

[0026] Moreover, when using the acrylic resin constituent of this invention for the application which needs thermal conductivity, it is desirable to use metallic-oxide powder, such as silica powder, alumina powder, magnesia powder, boron nitride, aluminum nitride, and ARUMINIMU powder.

[0027] Furthermore, in order to give fire retardancy to the acrylic resin constituent of this invention, it is desirable to add aluminum-hydroxide powder and silicic acid zinc powder.

[0028] As for these bulking agents, it is desirable to compound and use some kinds according to the purpose. Furthermore, a coloring agent, for example, a pigment, and a color may be added if needed.

[0029] When using the thing of a hydroperoxide mold or a ketone peroxide mold as organic peroxide,

metallic soap, an organic metal chelate, for example, octenate cobalt, naphthenic-acid cobalt, octenate nickel, naphthenic-acid nickel, octenate manganese, manganese naphthenate, and vanadium acetylacetonate can be used for the decomposition accelerator of the organic peroxide used for this invention.

[0030] Moreover, as a decomposition accelerator of other organic peroxide, the ethylenetiourea which are thiourea derivatives, benzyl thiourea, a diethylthio urea, dibutylthiourea, a tetra-methylthio urea, and its derivative can be used.

[0031] Furthermore, when using the organic peroxide of a diacyl peroxide mold like a benzoyl peroxide, an amines, for example, N, and N-dimethyl-P-toluidine, N, and N-diethyl-P-toluidine, N, and N-Jl (2-hydroxyethyl)-P-toluidine, N, and N-JIPUROPA Norian-P-toluidine, N,N-dimethylaniline, ethyl diethanolamine, triethanolamine, etc. can be used as a decomposition accelerator of organic peroxide.

[0032] The acrylic resin constituent of this invention is the purpose which improves a property, and may blend a silane coupling agent, an elastomer, for example, acrylic rubber, polyurethane rubber, acrylonitrile-butadiene-styrene rubber, etc.

[0033]

[Example] Example 12-hydroxy-3-phenoxypropylacrylate (Toagosei ARONIKKUSU M-5700, 250% of elongation of hardened material) 60g, Nonyl phenol ethyleneoxide denaturation acrylate (Toagosei ARONIKKUSU M-111, 250% of elongation of hardened material) 10g, Four mol denaturation acrylate (Toagosei ARONIKKUSU M-113, glass transition temperature of -20 degrees C of hardened material) 30g of nonyl phenol ethyleneoxides, 0.3g (Nippon Unicar make A-174) of 6g (Kanto chemistry company reagent) silane coupling agents of linseed oil, Cumene hydroperoxide (Park Mill H80 by Nippon Oil & Fats Co., Ltd.) 3g and 250g (NSby Oriental milling company 400N) of calcium-carbonate powder were thrown in, stirring mixing was carried out, and white ***** was obtained.

[0034] Subsequently, as an organic peroxide decomposition accelerator, addition mixing of the octenate cobalt (oct life Co12 by SHINTO fine chemical company) 1.5g was carried out, and it applied and rolled round to the release paper at about 1mm thickness. It resinified after 23 degrees C and 30 minutes. Furthermore, after leaving it for one week, when a release paper is removed, it is adhesive, and iron ***** which is plane-of-composition product 40mmx40mm carried out, and adhesion adhesion of the 23 degrees C of the two fixtures was carried out. It tore off, and using the hauling testing machine, it is a 20-degree C ambient atmosphere, and strong measurement was torn off and carried out by part for 10mm/in rate. It tore off and strong measurement was performed immediately after adhesion adhesion and after 23 degrees C and one-week care of health.

[0035]

粘着接着直後の引き剥がし強度	0.20MPa
23℃、1週間養生後の引き剥がし強度	0.42MPa

[0036] The young moduli measured by part for 10mm/in 20 degrees C of the resin section which recuperated itself for one week at the aforementioned 23 degrees C, and hauling rate were 0.5MPa(s).

[0037] Example 22-hydroxy-3-phenoxypropylacrylate (Toagosei ARONIKKUSU M-5700, 250% of elongation of hardened material) 60g, Nonyl phenol ethyleneoxide denaturation acrylate (Toagosei ARONIKKUSU M-111, 250% of elongation of hardened material) 10g, Four mol denaturation acrylate (Toagosei ARONIKKUSU M-113, glass-transition-temperature--20 degree C of hardened material) 30g of nonyl phenol ethyleneoxides, 6g (Kanto chemistry company reagent) of linseed oil, 0.3g (Nippon Unicar make A-174) of silane coupling agents, N and N-Jl (2-hydroxyethyl)-P-toluidine (Kanto chemistry company reagent) 1g, 0.1g (naphthenic-acid Mn6 by the SHINTO fine chemical company) of manganese naphthenate and 400g (AL[by Showa Denko K.K.]-170) of alumina powder were thrown in, stirring mixing was carried out, and white ***** was obtained.

[0038] Subsequently, as organic peroxide, addition mixing of the 1.5g (NAIPAF by Nippon Oil & Fats

Co., Ltd.) of the benzoyl peroxides was carried out, and it applied and rolled round to the release paper at about 1mm thickness. After 23 degrees C and 30 minutes, the polymerization progressed and it resinified. Furthermore, after leaving it for one week, when the release paper was removed, resin had 23 degrees C of adhesiveness. With this adhesive resin, plane-of-composition product 40mmx40mm iron ***** carried out, and adhesion adhesion of the two fixtures was carried out. It tore off, and using the hauling testing machine, it is a 20-degrecc C ambient atmosphere, and strong measurement was torn off and carried out by part for 10mm/in rate. It tore off and strong measurement was performed immediately after adhesion adhesion and after 23 degrees C and one-week care of health.

[0039]

粘着接着直後の引き剥がし強度	0. 1 5 M P a
2 3 ℃、1 週間養生後の引き剥がし強度	0. 3 0 M P a

[0040] The young moduli measured by part for 10mm/in 20 degrees C of the resin which recuperated itself for one week at the aforementioned 23 degrees C, and hauling rate were 1.0MPa(s), and thermal conductivity was 1.8 W/m-k (JIS R-2618).

[0041] To up to the release paper, it applied to 2mm thickness and rolled round like the example 1, and 100 degrees C, the silicone resin system adhesives for example of comparison 1 vibrationproofing immobilization (Toshiba Silicone TSE3251) were heated for 5 hours, and were hardened. Subsequently, although the release paper was removed, there was no adhesiveness and it cannot be adhesion pasted up.

[0042] The room-temperature-curing mold silicone resin adhesives for example of comparison 2 heat dissipation (SE4420 by the Torre Silicone company) were applied to 2mm thickness on the release paper, it rolled round like the example 1, and 23 degrees C recuperated themselves for one week. Subsequently, although the release paper was removed, there was no adhesiveness and it cannot be adhesion pasted up.

[0043]

[Effect of the Invention] The technique in which a manufacturing facility is simple for the flexible acrylic resin of this invention, and it is very important for industrial manufacture of a vibroisolating material or a thermally conductive ingredient as a binder is offered.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-308919

(P2002-308919A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 F	2/44	C 0 8 F 2/44	B 4 J 0 0 4
	20/10	20/10	4 J 0 1 1
C 0 9 J	4/06	C 0 9 J 4/06	4 J 0 4 0
	7/00	7/00	4 J 1 0 0
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)			
(21)出願番号	特願2001-112274(P2001-112274)		
(22)出願日	平成13年4月11日 (2001. 4. 11)		
		(71)出願人 000003296 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号	
		(72)発明者 中野 辰夫 東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社中央研究所内	
		(72)発明者 安東 敏弘 東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社中央研究所内	
最終頁に続			

(54) 【発明の名称】 粘着性の柔軟なアクリル系樹脂

(57) 【要約】

【課題】 柔軟なアクリル系樹脂組成物、特に柔軟なアクリル系樹脂組成物からなる優れた性能を有する粘着剤を提供すること。

【解決手段】 アクリル酸エステルモノマー、乾性油、有機過酸化物、有機過酸化物の分解促進剤、充填材、を含有する柔軟なアクリル系樹脂組成物であり、少なくとも 1 分子中に 1 個のフェニル基を有し、かつ重合物の伸びが 20℃で 200%以上であるアクリル酸エステルモノマー、重合物のガラス転移温度が 0℃以下のアクリル酸エステルモノマーを含有する請求項 1 記載のアクリル系樹脂組成物であり、少なくとも 2 枚以上の離型フィルムに挟まれて存在するアクリル系樹脂組成物からなる粘着剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル酸エステルモノマー100質量部、乾性油0.1〜30質量部、および有機過酸化化合物、有機過酸化化合物の分解促進剤、充填材を含有し、20℃のヤングモジュラスが5MPa以下であるアクリル系樹脂組成物。

【請求項2】 少なくとも1分子中に1個のフェニル基を有し、かつ重合物の伸びが20℃で200%以上であるアクリル酸エステルモノマー10質量部〜80質量%、重合物のガラス転移温度が0℃以下のアクリル酸エステルモノマー20質量%以上からなるアクリル酸エステルモノマーを含有する請求項1記載のアクリル系樹脂組成物。

【請求項3】 少なくとも2枚以上の離型フィルムに挟まれて存在する請求項1〜2記載のアクリル系樹脂組成物からなる粘着剤

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、柔軟なアクリル系樹脂組成物からなる粘着剤に関する。さらに詳しくは粘着後に、時間とともに粘着力が増加し、強固な接着力を発揮する優れた性質を有する粘着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、アクリル系樹脂は、耐久性がよいこと、環境に優しいことなどから、成形材料や塗料、接着剤などの分野で幅広く利用されている。このようなアクリル系樹脂は、アクリル系モノマーやオリゴマーに重合開始剤として有機過酸化化合物を添加し、この有機過酸化化合物を加熱分解することにより、ラジカルを発生させアクリル系モノマーやオリゴマーを重合して得られる。

【0003】 アクリル系樹脂からなる粘着剤は、従来、前記したアクリル系樹脂を溶剤に溶解してから、粘着に必要な材料を配合し、離型紙上に塗布後、含有する溶剤を加熱などで除去し、離型フィルム面に挟み込まれるように巻きつけて製造されている。

【0004】 このような従来の方法では、アクリル系樹脂を製造する装置、粘着剤に必要な材料を配合する装置、離型フィルムに塗布、溶剤を乾燥する装置等が必要となり、粘着剤の製造設備に多額の投資が必要である。

【0005】 更に、これらの溶剤は大気汚染や労働衛生上多くの問題を有しており、無溶剤のアクリル系樹脂からなる性能の良い粘着剤の開発が待望されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記のような大規模な設備投資を必要としない無溶剤型のアクリル系樹脂からなる、優れた性能を有する粘着剤を提供することにある。

【0007】

【課題を解決する手段】 本発明は、アクリル酸エステルモノマー100質量部、乾性油0.1〜30質量部、お

よび有機過酸化化合物、有機過酸化化合物の分解促進剤、充填材、を含有し、20℃のヤングモジュラスが5MPa以下であるアクリル系樹脂組成物であり、少なくとも1分子中に1個のフェニル基を有し、かつ重合物の伸びが20℃で200%以上であるアクリル酸エステルモノマー10質量部〜80質量%、重合物のガラス転移温度が0℃以下のアクリル酸エステルモノマー20質量%以上からなるアクリル酸エステルモノマーを含有するアクリル系樹脂組成物であり、少なくとも2枚以上の離型フィルムに挟まれて存在するアクリル系樹脂組成物からなる粘着剤である。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明は、アクリル酸エステルモノマーに、乾性油、および有機過酸化化合物と該過酸化化合物の分解を促進する分解促進剤等を単に配合するだけで、従来アクリル系樹脂を製造する際に必要とされていた重合装置や、溶剤への溶解設備などの特別な粘着剤設備を必要とせず、常温で容易にアクリル酸エステルモノマーを粘着性を有する柔軟な樹脂として樹脂化することができ

るものである。
【0009】 本発明のアクリル系樹脂組成物において、乾性油は、アクリル酸エステルモノマーのラジカル重合の場で連鎖移動を起こし、重合体中に取り込まれ、架橋を形成する。しかしながら、アクリル酸エステルモノマーのラジカル重合の場で、多官能モノマーを添加した場合に形成される架橋に起因する、アクリル系樹脂組成物の激しい弾性率の上昇を、乾性油は示さない点が重要である。

【0010】 したがって、乾性油は、本発明のアクリル系樹脂組成物を柔らかい樹脂にするために必要な成分である。

【0011】 さらに、乾性油は、空気を遮断した見かけ上の密閉系では粘着付着剤として作用していると考えられるが、酸素の存在と、有機過酸化化合物の分解促進剤などの作用により硬化する性質がある。そこで、離型紙に挟み込んで存在させた本発明のアクリル系樹脂組成物は、離型紙をはがして被着体に粘着させることができるが、離型紙をはがしたときに、樹脂の表面が空気と接触し、空気と接触した部分の硬化が促進される。この表面硬化を、適度起こさせることにより、従来の粘着剤と比較して格段に優れた、粘着挙動、より強固な粘着力、接着を得ることができることが本発明の重要な特徴の一つである。

【0012】 したがって、例えば、離型紙に挟み込んで重合させた本発明のアクリル系樹脂組成物は、離型紙を除去することで被着体に粘着させることができるが、離型紙を除去する過程で空気に晒されるので、被着体に粘着接着させた後に、被着体と本発明のアクリル系樹脂組成物からなる粘着剤の界面は硬化が速に進行し、従来の粘着剤に比較して、より強固に接着するのである。

【0013】本発明のアクリル系樹脂組成物が含有するアクリル酸エステルモノマーとしては、メタクリル酸エステルとアクリル酸エステル（以下（メタ）アクリレートと記す）系モノマーがあり、具体的には、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、メトキシシクロトリエン（メタ）アクリレート、ジシクロペンチルオキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、アルキルオキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、カポラウチン変成テトラフルフル（メタ）アクリレート、エトキシカルボニルメチル（メタ）アクリレート、フェノールエチレンオキシド変成アクリレート、バクミルフェノールエチレンオキシド変成アクリレート、ノルフェノールエチレンオキシド変成アクリレート、ノルフェノールポリプロピレンオキシド変成アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、ポリグリセロールジ（メタ）アクリレート、ポリブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオール（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリナロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エボキシ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ウレタンアクリレート、アクリロニトリルプロジェンメタアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、フェノールエチレンオキシド変性アクリレート、バクミルフェノールエチレンオキシド変性アクリレート、ノルフェノールエチレンオキシド変性アクリレート、フェノール（エチレンオキシド2モル変性）アクリレート、フェノール（エチレンオキシド4モル変性）アクリレート、ノルフェノール（エチレンオキシド4モル変性）アクリレート、ノルフェノール（エチレンオキシド2, 5モル変性）アクリレート等が挙げられる。

【0014】これらの内、重合物の伸びが20℃で20

0%以上で、少なくとも分子中に1個以上のフェニル基を有するアクリル酸エステルモノマーは特に好ましいアクリル酸エステルモノマーである。

【0015】具体的には、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、フェノールエチレンオキシド変性アクリレート、バクミルフェノールエチレンオキシド変性アクリレート、ノルフェノールエチレンオキシド変性アクリレートなどである。

【0016】さらに、本発明のアクリル樹脂系組成物が含有する特に好ましい他のアクリル酸エステルモノマーは、重合物のガラス転移温度が0℃以下で、少なくとも分子中に1個以上のフェニル基を有するアクリル酸エステルモノマーである。

【0017】具体的には、フェノール（エチレンオキシド2モル変性）アクリレート、フェノール（エチレンオキシド4モル変性）アクリレート、ノルフェノール（エチレンオキシド4モル変性）アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、ノルフェノール（プロピレンオキシド）2, 5モル変性アクリレートなどである。

【0018】これらのアクリル酸エステルモノマーは、単独で用いても良い、組成物ならびに硬化物の性質を調整する目的で2種類以上混合して使用しても良い。

【0019】本発明の、重合物の伸びが20℃で200%以上で、少なくとも分子中に1個以上のフェニル基を有するアクリル酸エステルモノマーは、硬化物を柔軟にし、伸び特性を付与させる成分であり、アクリル酸エステルモノマー100質量%中の10質量%以上含有することが好ましい。

【0020】本発明の、重合物のガラス転移温度が0℃以下で、少なくとも分子中に1個以上のフェニル基を有するアクリル酸エステルモノマーは、硬化物の柔軟性を低減に於いても維持させる成分であり、アクリル酸エステルモノマー100質量%中の20質量%以上含有することが好ましい。

【0021】本発明に用いる乾性油は、例えば、亜麻仁油、ボイル油、など所謂、不飽和脂肪酸のグリセリンエステルである。

【0022】乾性油はアクリル酸エステルモノマーがラジカル重合硬化する際に、重合開始剤、および空気中の酸素の影響を受けて硬化する。

【0023】乾性油の含有量は多いほど好ましいが、多すぎるとラジカル重合時に連鎖移動が起こり、得られるアクリル樹脂の分子量が低下し、強度の低下を引き起こす恐れがある。したがって好ましい配合量はアクリル酸エステルモノマー100質量部に対して、30質量部以下、特に好ましい配合量は3〜20質量部である。

【0024】本発明に用いる有機過酸化剤は、例えば、ハイドロパーオキシド類ではタンジェンチアルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジ

イソビルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジハイドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシドなどがあり、ケトンパーオキシド類ではメチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルアセトアセトパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシドなどがあり、ジアシルパーオキシド類にはアセチルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、オクタノールパーオキシド、デカノールパーオキシド、ラウリールパーオキシド、ペンシルパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルヘキサノールパーオキシド、2, 4-ジクロロペンシルパーオキシドなどが挙げられる。

【0025】本発明に用いる充填材は、アクリル系樹脂組成物の用途に応じて適宜材料を選択することができる。例えば、振動を防止する目的の粘着剤として使用する場合には、安価なゴム粉末、炭酸カルシウム粉末などを

使用する。【0026】また、本発明のアクリル系樹脂組成物を熱伝導性が必要な用途に使用する場合には、シリカ粉末、アルミナ粉末、マグネシア粉末、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、アルミニウム粉などの金属酸化物粉末を使用することが好ましい。

【0027】更に、本発明のアクリル系樹脂組成物に難燃性を付与するためには、水酸化アルミニウム粉末や珪酸亜鉛粉末を添加することが好ましい。

【0028】これらの充填剤は目的に応じて、数種類を複合して用いることが好ましい。さらに、必要に応じて着色剤、例えば顔料や染料を添加しても良い。

【0029】本発明に用いる有機過酸化物の分解促進剤は、有機過酸化物としてハイドロパーオキシド型やケトンパーオキシド型のものを使用する場合には、金属イオンや有機金属錯体、例えば、オクテン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、オクテン酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル、オクテン酸マンガ、ナフテン酸マンガ、バナジウムアセチルアセトナートを使用することが

できる。【0030】また、他の有機過酸化物の分解促進剤としては、チオ尿素誘導体類であるエチレンチオ尿素、ベンジルチオ尿素、ジエチルチオ尿素、ジブチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、およびその誘導体を使用するこ

*とができる。

【0031】更に、過酸化ベンゾイルのようなジアシルパーオキシド型の有機過酸化物を使用する場合には、有機過酸化物の分解促進剤として、アミン類、例えば、N, N-ジメチル-P-トルイジン、N, N-ジエチル-P-トルイジン、N, N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-P-トルイジン、N, N-ジプロパノール-P-トルイジン、N, N-ジメチルアニリン、エチルジエタノールアミン、およびトリエタノールアミンなどを使用することが

できる。【0032】本発明のアクリル系樹脂組成物は、性質を改良する目的で、シランカップリング剤やエラストマー、例えば、アクリルゴム、ウレタンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンゴム、などを配合してもよい。

【0033】

【実施例】実施例1

2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート（東亞合成社製アロニックスM-5700、硬化物の伸び250%）60g、ノニルフェノールエチレンオキシド変性アクリレート（東亞合成社製アロニックスM-111、硬化物の伸び250%）10g、ノニルフェノールエチレンオキシド4モル変性アクリレート（東亞合成社製アロニックスM-1113、硬化物のガラス転移温度-20℃）30g、亜麻仁油（関東化学社試薬）6g

シランカップリング剤（日本ユニカ社製A-174）

0.3g、クメンハイドロパーオキシド（日本油脂社製パークミルH80）3g、炭酸カルシウム粉（東洋製粉社製NS400N）250gを投入して攪拌混合して白色粘ちょう液を得た。

【0034】次いで、有機過酸化物分解促進剤として、オクテン酸コバルト（シントフインケミカル社製オクトライフCo12）1.5gを添加混合して、離型紙に約1mm厚さに塗布して巻き取った。23℃、30分後には樹脂化した。更に、23℃、1週間放置した後に、離型紙を剥がすと粘着性があり、接合面積40mm×40mmの鉄製引き剥がし治具2個を粘着接着した。引き剥がし強度の測定は引っ張り試験機を用い、20℃の雰囲気中で、引き剥がし速度10mm/分で実施した。引き剥がし強度の測定は粘着接着直後、および23℃、1週間養生後に行った。

【0035】

粘着接着直後の引き剥がし強度	0.20MPa
23℃、1週間養生後の引き剥がし強度	0.42MPa

【0036】前記の、23℃で1週間養生した樹脂部の20℃、引っ張り速度10mm/分で測定したヤングモジュラスは0.5MPaであった。

【0037】実施例2

2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート（東亞合成社製アロニックスM-5700、硬化物の伸び250%）60g、ノルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート（東亞合成社製アロニックスM-111、硬化物の伸び250%）10g、ノルフェノールエチレンオキサイド4モル変性アクリレート（東亞合成社製アロニックスM-113、硬化物のガラス転移温度-20℃）30g、亜麻仁油（関東化学社試薬）6g、シランカップリング剤（日本ユニカ社製A-174）0.3g、N、N-ジ（2-ヒドロキシエチル）-P-トリジン（関東化学社試薬）1g、ナフテン酸マンガ（シントファインケミカル社製 ナフテン酸Mn）※

粘着接着直後の引き剥がし強度	0.15MPa
23℃、1週間養生後の引き剥がし強度	0.30MPa

【0040】前記の23℃で1週間養生した樹脂の、20℃、引っ張り速度10mm/分で測定したヤングモジュラスは1.0MPaであり、熱伝導率は1.8W/m・k（JIS R-2618）であった。

【0041】比較例1

防振固定用シリコーン樹脂接着剤（東芝シリコーン（株）社製TSE3251）を離型紙上へ2mm厚さに塗布して、実施例1と同様に巻き取り、100℃、5時間加熱して硬化した。次いで、離型紙を除去したが、粘着性はなく、粘着接着不能であった。 ※

*6) 0.1g、アルミナ粉末（昭和電工社製AL-170）400gを投入して攪拌混合して白色粘ちょう液を得た。

【0038】次いで、有機過酸化物として、過酸化ベンゾイル（日本油脂社製ナイバーF）1.5gを添加混合して、離型紙に約1mm厚さに塗布して巻き取った。23℃、30分後には重合が進み、樹脂化した。更に、23℃、1週間放置した後に、離型紙を剥がすと樹脂は粘着性があった。この粘着性樹脂により、接合面積40mm×40mmの鉄製引き剥がし治具2個を粘着接着した。引き剥がし強度の測定は引っ張り試験機を用い、20℃の雰囲気中で、引き剥がし速度10mm/分で実施した。引き剥がし強度の測定は粘着接着直後、および23℃、1週間養生後に行った。

【0039】

※【0042】比較例2

放熱用室温硬化型シリコーン樹脂接着剤（トーレ・シリコーン（株）社製 SE4420）を離型紙上へ2mm厚さに塗布して、実施例1と同様に巻き取り、23℃、1週間養生した。次いで、離型紙を除去したが、粘着性はなく、粘着接着不能であった。

【0043】

【発明の効果】本発明の柔軟なアクリル系樹脂は製造設備も簡単に、粘着剤として防振材や熱伝導性材料の工業的な製造に極めて重要な技術を提供するものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J004 AA01 AA04 AA17 AA18 AB01
BA02 DB03 FA08
4J011 PA07 PA08 PA13 PA14 PA34
PA49 PA54 PA56 PR22 PR23
PB30 PB36
4J040 BA172 CA002 FA131 FA161
FA162 FA231 FA232 FA241
FA242 HA136 HA196 HA206
HA316 HA326 HB20 HB24
HB25 HB27 HB41 HC06 HC09
HD08 HD20 HD41 JA09 JB09
KA03 KA17 KA42 LA02 LA06
4J100 AL03P AL04P AL08P AL09P
AL63P BA03P BA04P BA05P
BA08P BA21P BA39P BC04P
BC26P BC27P BC28P BC43P
BC53P BC54P DA25 DA49
JA05